

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-278296

(43)Date of publication of application : 03.12.1987

(51)Int.Cl. C25D 11/22

(21)Application number : 61-119022 (71)Applicant : YOSHIDA KOGYO KK <YKK>

(22)Date of filing : 26.05.1986 (72)Inventor : OSADA KATSUYUKI
OTA YUTAKA
NOGUCHI TAKANOBU
YAMAMOTO SHOZO

(54) METHOD FOR ELECTROLYTICALLY COLORING ALUMINUM OR ALUMINUM ALLOY

(57)Abstract:

PURPOSE: To give various color tones in a wide color range from a basic color to a light color with one kind of electrolytic son. by changing a current density pattern.

CONSTITUTION: Al or an Al alloy is subjected to the 1st-step electrolytic coloring in a coloring bath at nearly constant or slightly lowering current density so that the peak current density is regulated to 0.05W0.35A/dm² total current density. The metal is then subjected to the 2nd-step electrolytic coloring in the same bath so that the peak current density is made higher than the peak current density during the 1st-step electrolytic coloring and is regulated to 0.3W1.5A/dm² total current density. The metal is further subjected to the 3rd-step electrolytic coloring. During this coloring, current density is forcedly lowered at least once. The lowered current density is made higher than the former current density again at least once, within the range not exceeding the current density after forced density drop in the 3rd-step electrolytic coloring.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A)

昭62-278296

⑫ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)12月3日

C 25 D 11/22

3 0 3

7141-4K

審査請求 未請求 発明の数 2 (全9頁)

⑭ 発明の名称 アルミニウムまたはアルミニウム合金の電解着色法

⑮ 特 願 昭61-119022

⑯ 出 願 昭61(1986)5月26日

⑰ 発 明 者	長 田	勝 行	魚津市吉島4505の1
⑱ 発 明 者	大 田	裕	黒部市三日市4021
⑲ 発 明 者	野 口	孝 信	黒部市三日市4024
⑳ 発 明 者	山 本	尚 三	黒部市荒俣192-1
㉑ 出 願 人	吉田工業株式会社		東京都千代田区神田和泉町1番地
㉒ 代 理 人	弁理士 米原 正章		外1名

明 細 書

1. 発明の名称

アルミニウムまたはアルミニウム合金の電解着色法

2. 特許請求の範囲

1. アルミニウムまたはアルミニウム合金の表面に形成した陽極酸化皮膜を、無機金属塩を含有する水溶液中にて交流またはこれと同等の効果を有する波形にて電解着色するに際して、

前記アルミニウムまたはアルミニウム合金を、トータル電流密度 $0.05 \sim 0.35 [A/dm^2]$ でほぼ定電流密度または若干変動する電流密度にて第1ステップ通電処理し、

次いで同浴中にて、ピーク電流密度が上記第1ステップ通電処理のピーク電流密度よりも高くなるように、かつトータル電流密度で $0.30 \sim 1.50 [A/dm^2]$ となるように第2ステップ通電処理し、

次いで少なくとも1回電流密度を強制的に

降下させる第3ステップ通電処理し、

その後上記第3ステップ通電処理における強制降下後の電流密度を超えない範囲で、少なくとも1回以上、変動する前の電流密度より高くすることを特徴とするアルミニウムまたはアルミニウム合金の電解着色法。

2. 前記第1ステップ通電処理及び/又は第2ステップ通電処理において、該通電処理の各々におけるピーク電流密度よりも低い範囲で、それぞれ少なくとも1回、変動する前の電流密度より高くすることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の電解着色法。

3. 前記第3ステップ通電処理における電流密度の強制的降下を、変動させる時点の電流密度の $10 \sim 95\%$ となるように降下させることを特徴とする特許請求の範囲第1項または第2項に記載の電解着色法。

4. アルミニウムまたはアルミニウム合金の表面に形成した陽極酸化皮膜を、無機金属塩を含有する水溶液中にて交流またはこれと同等

の効果を有する波形にて電解着色するに際して、

上記電解着色に先だつて、まず、陽極酸化処理したアルミニウムまたはアルミニウム合金を陽極とし、対極を陰極として、両極間に直流またはそれに類似する電流を印加して陽極電解し、次いで、

前記アルミニウムまたはアルミニウム合金を、トータル電流密度 $0.05 \sim 0.35$ [A/dm^2]でほぼ定電流密度または若干変動する電流密度にて第1ステップ通電処理し、

次いで同浴中にて、ピーク電流密度が上記第1ステップ通電処理のピーク電流密度よりも高くなるように、かつトータル電流密度で $0.30 \sim 1.50$ [A/dm^2]となるように第2ステップ通電処理し、

その後少なくとも1回電流密度を強制的に降下させる第3ステップ通電処理することを特徴とするアルミニウムまたはアルミニウム合金の電解着色法。

電解着色法。

3 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、アルミニウムまたはアルミニウム合金（以下、アルミニウムという）の電解着色法に関し、さらに詳しくは、アルミニウムに陽極酸化処理を施して生成した未封孔の皮膜を、金属塩を溶解した電解液中で交流またはそれと同等の効果を有する波形で電解して酸化皮膜中に電解液中の金属塩の金属または金属酸化物を析出させてアルミニウムを着色させる電解着色法において、一つの電解液により広範囲の色調に着色可能であり、かつ着色の均一化を図ると共に、淡色、例えば淡いブロンズ色（ステン色）に着色した場合の着色皮膜の電解液装の膜の色抜け等による色調変化を抑制し、むらのない均一な着色が可能な改良された方法に関するものである。

従来の技術

従来、アルミニウムを陽極酸化処理して酸化

5. 前記第3ステップ通電処理後、該処理における強制降下後の電流密度を超えない範囲で、少なくとも1回以上、変動する前の電流密度より高くすることを特徴とする特許請求の範囲第4項に記載の電解着色法。

6. 前記第1ステップ通電処理及び/又は第2ステップ通電処理において、該通電処理の各々におけるピーク電流密度よりも低い範囲で、それぞれ少なくとも1回、変動する前の電流密度より高くすることを特徴とする特許請求の範囲第4項または第5項に記載の電解着色法。

7. 前記第3ステップ通電処理における電流密度の強制的降下を、変動させる時点の電流密度の10～95%となるように降下させることを特徴とする特許請求の範囲第4項乃至第6項のいずれかに記載の電解着色法。

8. 前記陽極電解を $0.05 \sim 0.5$ A/dm^2 、3分以内の条件で行なうことを特徴とする特許請求の範囲第4項乃至第7項のいずれかに記載の

皮膜を生成させ、それをニッケル塩などのような金属塩を含有する電解液中で交流電解することにより、金属または金属酸化物の陽極酸化皮膜孔内への析出により着色する方法は電解着色法として既に知られ（特公昭38-1715号公報）、広く使用されている。

しかしながら、このような電解着色法において、或る一つの組成の電解液を用いて、例えば淡いブロンズ色（ステン色）からブラックまで広範囲の色調にわたって着色を行なおうとした場合、いきおい電解液中の金属塩を増替するなどして着色性を向上させる必要がある。ところが、着色性を向上させると、淡色に着色する場合、必然的に着色時間を短かくすることになり、このため色合せが難しく、色調の安定性及び付廻り性が悪くなるという問題がある。一方、着色性を抑え、付廻り性は向上するが、濃色に着色する場合、着色時間が長くなり、電解処理サイクル時間が長くなるばかりでなく、皮膜破損が生じるという問題が派生する。

従つて、種々の色調の着色皮膜を得るためには、所望の色調に対応した組成を有する電解液をそれぞれ準備しておき、その都度各電解液を使い分けることを余儀なくされていた。

発明が解決しようとする問題点

上記のように、所望の色調に応じて電解液をその都度使い分けて電解着色を行なう方法によれば、多様化する色調ニーズに対応する場合に著しく不利であり、電解液の取換え作業が煩わしく、また所望の色彩及び電解液組成に対応した電解条件の設定及び操作も煩雑となり、さらに種々の電解液を予め調製しておくために電解液の管理が難しいなど、種々の不都合があつた。一方、一つの電解液により広範囲の色調に着色しようとする場合、例えばブロンズ色の電解液を用いて淡いブロンズ色（ステン色）等の淡色に着色しようとする場合、着色時間が短いため、色調の安定性及び付廻り性が悪く、またその後の電着塗装において色抜けや色調変化が生じ易いという欠点がある。また、各色調毎の

あり、色合わせをする者の個人差による着色むらが殆んどなく、比較的簡単な操作で種々の所望の色調に着色可能な電解着色法を提供することにある。

問題点を解決するための手段

本発明は、電解着色時の電流密度を規制することによつて上記目的を達成するものである。

すなわち、本発明の第1発明に係るアルミニウムの電解着色法は、

アルミニウムの表面に形成した陽極酸化皮膜を、無機金属塩を含有する水溶液中にて交流またはこれと同等の効果を有する波形にて電解着色するに際して、

前記アルミニウムを、トータル電流密度 $0.05 \sim 0.35 [A/dm^2]$ で所定電流密度または若干減衰する電流密度にて第1ステップ通電処理し、

次いで同浴中にて、ピーク電流密度が上記第1ステップ通電処理のピーク電流密度よりも高くなるように、かつトータル電流密度で $0.30 \sim 1.50 [A/dm^2]$ となるように第2ステップ通電処

理し、
着色時間が一定せず、さらに着色の濃淡を着色時間により合わせる必要があるため、その色合せの仕方が極めて難しく、また複雑な形状の形材を処理する場合には窪み部と突出部において着色むらが生じるなどの種々の不都合がある。異種形材の同時付着を好ましくは1電解浴で行ない処理することは、上記のように極めて困難な状況にあり、これを改善することが最近の課題となつている。

従つて、本発明の目的は、上記のような問題点を解決し、一つの基準電解液により広範囲の色調に着色可能であり、融通性のある状態で着色できるように生産ラインの汎用性を高めた電解着色法を提供することにある。

本発明の一つの直接的な目的は、一つの基準電解液により広範囲の色調に均一に着色でき、しかも色調の安定性及び付廻り性に優れた電解着色法を提供することにある。

本発明の他の直接的な目的は、上記目的と関連して、各色調毎の着色時間が比較的に一定で

理し、

次いで少なくとも1回電流密度を強制的に低下させる第3ステップ通電処理し、

その後上記第3ステップ通電処理における強制降下後の電流密度を超えない範囲で、少なくとも1回以上、変動する前の電流密度より高くすることを特徴とするものである。

本発明の第2発明に係るアルミニウムの電解着色法は、さらに付廻り性、処理サイクル毎の着色のパラツヤを改善するために、

アルミニウムの表面に形成した陽極酸化皮膜を、無機金属塩を含有する水溶液中にて交流またはこれと同等の効果を有する波形にて電解着色するに際して、

上記電解着色に先だつて、まず、陽極酸化処理したアルミニウムを陽極とし、対極を陰極として、両極間に直流またはそれに類似する電流を印加して陽極溶解し、次いで、

前記アルミニウムを、トータル電流密度 $0.05 \sim 0.35 [A/dm^2]$ で所定電流密度または若干減

衰する電流密度にて第1ステップ通電処理し、

次いで同浴中にて、ピーク電流密度が上記第1ステップ通電処理のピーク電流密度よりも高くなるように、かつトータル電流密度で $0.30 \sim 1.50 [A/dm^2]$ となるように第2ステップ通電処理し、

その後少なくとも1回電流密度を強制的に低下させる第3ステップ通電処理することを特徴とするものである。

発明の作用及び利便

本発明者らは、一つの電解液により広範囲の色調に着色可能な電解着色法を探索すべく鋭意研究の結果、各色調毎に着色時の時間と電流密度の関係(電流密度パターン)を定め、各色調に応じた電流密度パターンに従って制御することによつて前記したような問題を解決できることを見い出した。

この電流密度パターンは、大別すると、淡色の色調安定化に主眼を置く電流密度パターンと、濃色ブロンズ、ブラック等濃色着色の着色時間

に従つて行ない、あるいは陽極電解後に前記した一定の電流密度パターンに従つて交流電解を行なうことにより、淡色の色調安定化、付廻り性の改善、異種基材同時枠付における均一着色、電着塗装での色抜け等による色調変化の抑制効果が得られることが見い出された。

本発明の第1発明に係る電解着色法は、ほぼ一定電流密度または若干減衰する電流密度による第1ステップ通電処理、該第1ステップ通電処理よりも高い電流密度を印加する第2ステップ通電処理、電流密度を低下させる第3ステップ通電処理、及びその後電流密度を若干上昇させる第4ステップ通電処理からなる。

第1ステップ通電処理においては、通電時間内電流が減衰しないかまたは若干減衰する程度の電圧(電流密度)を印加し、濃度調整して付廻り性、色調の安定(第2ステップ通電処理前の初期電流密度の一定化による)を図るものである。電流密度はトータル電流密度 $0.05 \sim 0.35 [A/dm^2]$ とし、通電時間は30秒以上好ましく

の短縮に主眼を置く電流密度パターンの2通りがある。

淡色の着色(淡色化)の場合、着色を抑制する反面付廻り性を向上できる電流密度パターンとするものである。これに対して、濃色の着色(濃色化)の場合、付廻り性及び着色進行度の向上を図り、着色時間を短縮できる電流密度パターンとするものである。

本発明は、前者の淡色着色の場合の電流密度パターンによる電解着色法に関するものである。以下、本発明について詳細に説明する。

淡色に着色する場合、従来一般に着色時間が短いため、前記したように色合せが難かしく、色調の安定及び付廻り性が悪い。また、その後の電着塗装では陽極電解が行なわれるため、アルマイト孔底に吸着された金属化合物の孔状層部への流出等による色抜けや色調変化が生じ易い。

本発明者らの研究によると、陽極酸化処理後の電解着色を、前記した一定の電流密度パター

は60秒以上とすることにより、陽極酸化皮膜の十分な改質が行なわれる。

第2ステップ通電処理は、着色度及び付廻り性を向上させるために行なうもので、トータル電流密度 $0.30 \sim 1.50 [A/dm^2]$ の範囲内にピーク電流密度がくるように、しかも上記第1ステップ通電処理のピーク電流密度よりも高くなるように、電流密度を高くする。このピーク電流密度になる前にこれよりも小さな微小ピークが生じるように変動させてもよく、すなわち電流密度を漸進的に増加させてもよい。この第2ステップ通電処理の通電時間は20秒以上、好ましくは30秒以上がよい。

第3ステップ通電処理においては、電流密度が強制的に低下させられ、これにより付廻り性向上、色調調整、色抜け防止の効果が有り、安定した仕上りの着色皮膜が得られる。この電流密度の強制的低下は少なくとも1回行ない、変動時点の電流密度の $10 \sim 95\%$ となるように低下させる。電流密度の低下度が 10% 以下で

あると、所望の着色を得るに要する時間が長くなり、実用的ではなくなる。また、95%以上では強制的に降下させた効果、すなわち付廻り性の向上が得られないので好ましくない。第2ステップ通電処理以降、すなわち強制的電流密度降下以降の通電時間は、30秒以上、好ましくは60秒以上がよい。

第4ステップ通電処理においては、前記第3ステップ通電処理における強制降下後の電流密度を超えない範囲で、少なくとも1回以上、変動する前の電流密度より高くされる。これにより、付廻り性がさらに向上することになるが、前記した各通電処理の作用効果を減殺しないように、該第4ステップ通電処理において上昇させる電流密度は、前記第3ステップ通電処理における強制降下後の電流密度を超えない範囲に制限される。

また、該第4ステップ通電処理におけるのと同様の作用効果を期待して、前記した第1ステップ通電処理及び/又は第2ステップ通電処理

なお、本発明の第2発明においても、第3ステップ通電処理後に前記した第4ステップ通電処理を行なうことができ、また好ましい。

上記電流密度パターンの制御は、電圧変動法により行なつてもよいが、処理 m^2 数毎に電圧調整により設定したい電流密度にすることとなるため、その操作が複雑であり、また精度の面においても著しく悪く、十分な効果が出せない欠点がある。このため、本発明においては電解着色は交流またはそれと同等の効果を有する波形を用いて行なうが、その電流密度パターンの制御は正、負のトータル電流密度または負電流密度のいずれかで行なう。

上記いずれの電流密度パターンの制御も基本的には同様であるが、ここでトータル電流密度パターンを例にとつて、その制御方法の一例を、制御装置の概略構成を示す第1図を参照して説明する。

(i) 設定しようとする標準電流密度パターン

(記憶パターン)を記憶回路6に入力する。

において、該通電処理の各々におけるピーク電流密度よりも低い範囲で、それぞれ少なくとも1回、変動する前の電流密度より高くすることもできる。

本発明の第2発明に係る電解着色法は、皮膜膜質調整のための予備通電処理、及び前記した第1ステップ通電処理、第2ステップ通電処理、第3ステップ通電処理からなる。

すなわち、第1ステップ通電処理前に、該第1ステップ通電処理における膜質調整効果をより高めること、及び陽極酸化処理後からの経時変化による着色性のバラツキ変化を少なくすることを目的として、陽極酸化処理したアルミニウムを陽極とし、対極を陰極として、直流またはそれと同様の効果のある波形で3分以内、好ましくは5~60秒、 $0.05 \sim 0.5 [A/dm^2]$ の電流密度で陽極電解する。この予備通電により、その後の各ステップ通電処理の所期の効果が向上し、電解着色での電流分布の均一化が図られ、着色付廻り性がより一層向上する。

例えば、実際に製品に電流を流し、電流回路7から記憶回路6に入力する。

(ii) 次に、制御すべき製品3に電流を流すと同時に記憶回路6から演算指令回路5に記憶パターンを同時出力し、制御すべき製品面積に換算した電流量に演算し、制御すべき製品3に流れる電流量と比較する。

(iii) 通電時間 t 秒後における制御すべき製品に流れた電流量を i_{et} 、 t 秒後における記憶パターンから演算された電流量を i_{pt} とすると、前記(ii)における比較で $i_{pt} > i_{et}$ であれば交流電源4の電圧を上げるように、 $i_{pt} < i_{et}$ であれば交流電源4の電圧を下げるように演算指令回路5から指令が出され、 $i_{pt} = i_{et}$ となるように通電終了まで演算指令が繰り返される。

このようにして、制御すべき製品の電流密度と記憶パターンの電流密度の経時変化が同じ様に制御される。

負電流密度パターンによる制御方法の場合も

同様で行ない、制御すべき標準の負電流密度パターンを記憶させておき、次に処理される製品の処理毎にその処理面積に見合った電流が標準とする負電流密度パターン通りに流れる様に、電流密度を自動調整する。負電流密度制御の場合、第1図における電流回路に代えて、負電流密度回路及び正負電流分離回路を設けて負電流のみを流し、上記(i)~(iii)の操作を行なうことになる。

以上の操作により、通電処理における電流密度の経時変化をパターン化でき、それにより、処理される製品の処理回数が異なつても、設定された電流密度パターン通りに電解着色を施すことができる。なお、この操作を手動操作により、設定された電流密度パターン通りに電流が流れるように電圧をコントロールしてもよい。

本発明の電解着色法においても、アルミニウムの陽極酸化皮膜の膜質による変化は従来通りあり、陽極酸化処理工程でのバリヤ層調製操作、断続電解、電流回復電解、電解終了後の液中浸

オン処理、チオ硫酸アンモニウム、チオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸カリウム、チオ硫酸鉄などのチオ硫酸塩、チオグリコール酸、チオグリコール酸アンモニウム、チオグリコール酸ナトリウムなどのチオグリコール酸塩などがある。上記金属塩及び強還元性化合物の電解液中の濃度は、選択する基本色に応じて適宜設定することができる。

本発明方法により着色されるアルミニウムまたはアルミニウム合金とは、純アルミニウムまたは純アルミニウムにケイ素、マグネシウム、銅、ニッケル、亜鉛、クロム、鉛、ビスマス、鉄、チタン、マンガンなどの金属を1種または2種以上含む合金である。これらは、その表面を常法により脱脂洗浄したのち、これを陽極とし、一万、対極として設けた陰極との間に、硫酸、シュウ酸、スルファミン酸などのような通常の酸性電解液中で通電して陽極酸化皮膜処理を施したものである。

以上述べたような方法で電解着色された皮膜

液等の電解制御による色調、付廻り性、着色度の変化を十分把握し、それを利用することもできる。

本発明において、着色の電解液中に使用される金属塩としては種々のものがあるが、一例をあげると、ニッケル、コバルト、クロム、銅、マグネシウム、鉄、カドミウム、チタン、マンガ、モリブデン、カルシウム、バナジウム、錫、鉛、亜鉛などのような金属の硫酸塩、硫酸塩、リン酸塩、塩酸塩、クロム酸塩などの無機酸塩、シュウ酸塩、酢酸塩、酒石酸塩などの有機酸塩などがあり、これらのうちから選択使用される。好ましくは、これらの金属塩の2種以上、より好ましくは3種以上を組み合わせて使用すると着色進行度や付廻り性が著しく改善され、また、2種以上の金属塩に強還元性化合物を着色度向上、付廻り性向上を目的として加えてもよい。このような強還元性化合物としては、例えば亜ニチオン酸ナトリウム、亜ニチオン酸亜鉛、亜ニチオン酸アンモニウムなどの亜ニチ

は、必要により、沸騰水、薬品封孔または加圧水蒸気など公知の手段により封孔処理が施される。また、この封孔処理を施したのち、あるいは封孔処理を施すことなく、必要によりさらに樹脂塗料によるスプレー塗装、浸漬塗装または電着塗装などを行なつて表面保護を行なつてもよい。

実施例

次に、実施例をあげて本発明方法をさらに詳細に説明する。

実施例1

常法により脱脂、エッチング、スマット除去されたアルミニウム押出材A-6063Sを17.5 μ mの硫酸水溶液中に浸漬して陽極とし、対極として設けられたアルミニウム陰極との間に15Vの直流電流を電流密度1.2A/dm²で35分間通電して、その表面に約12ミクロンの陽極酸化皮膜を形成させた。これを水洗した。ついで、長さ300mm、幅100mm、高さ150mmの容器を着色電解用装置として用い、対極を

1箇所とし、この中に長さ150mm、幅70mm、厚さ1.3mmの前記被処理材を板間距離250mmにして、下記の組成を有する液温26°Cの電解液中に浸漬して、第2図に示すトータル電流密度パターンに従って交流電解を行なった。すなわち、5秒間で0.25 A/dm²の電流密度まで上げ若干減衰しながら60秒間電解後、1秒間で再び0.25 A/dm²まで上げ115秒迄電解した後、5秒間で0.6 A/dm²のピーク電流密度に上げ、33秒間電解すると0.45 A/dm²となる。これを2秒間で0.5 A/dm²のピーク電流密度に上げて、その時の電圧を28秒保持すると電流密度が0.35 A/dm²まで減衰した。それを2秒間で0.25 A/dm²(変動前の71%)に降下させ、28秒間経過すると0.2 A/dm²に減衰した。それをさらに0.22 A/dm²に上昇させ、90秒間電解し0.18 A/dm²とする電流密度パターンで交流電解を行なったところ、アルミニウム押出型材の対極面及び非対極面共にむらのない均一な淡ブロンズ色の着色皮膜が得られ、付廻り性を維持し

を確認した。

実施例2

着色電解を第3図に示すトータル電流密度パターンに従って交流電解を行なった。すなわち、5秒間で電流密度が若干減衰する0.25 A/dm²まで上げ、115秒間電解後、10秒間で0.7 A/dm²のピーク電流密度に上げ、その時の電圧を180秒迄保持すると、電流密度は0.35 A/dm²まで減衰した。それを2秒間で0.25 A/dm²(変動前の71%)に降下させ、28秒間経過すると0.2 A/dm²に減衰した。それをさらに1秒間で0.22 A/dm²に上げ、29秒間経過後にさらに1秒間で0.22 A/dm²に上げ、59秒間電解すると0.18 A/dm²となる電流密度パターンで交流電解する以外は実施例1と同様に電解着色したところ、実施例1と同様の仕上がりとなつた。

実施例3

実施例1の方法において、付廻り性を悪くするため陽極酸化処理後着色電解迄の水洗時間を2時間とした後、第4図に示すパターン、すな

わつ着色度を向上させることができた。

電解液:

硫酸ニッケル(6水和物)	25g/l
硫酸マグネシウム(7水和物)	10g/l
硫酸コバルト()	2g/l
チオ硫酸アンモニウム	1g/l
硫酸アンモニウム	30g/l
ホウ酸	10g/l
pH	5.6

上記着色皮膜を水洗した後、純水湯水で70°C、4分間湯洗した。これを、自己分散型熱硬化性アクリル樹脂電着塗料10%液に浸漬し、ステンレス板を対極として、160Vで3分間電着塗装し、水洗後180°Cで40分焼付乾燥し、8μmの塗膜を形成させた。その色調は、電着塗装前の色調とほとんど変わらなかつた。また、ウェザーメータにより3000時間の促進耐候性試験を行なったところ、まったく異常は認められず、またヤヤス試験において72時間で異常なく、外装材としての性能を十分に有すること

わち交流電解を行なう前に、アルミニウム押出型材A-6063Sを陽極とし、カーボンを陰極とし、2秒間で0.2 A/dm²に上げて10秒間陽極電解を行ない、その後、5秒間で電流密度がほとんど減衰しない0.2 A/dm²に上げて115秒間電解した後、10秒間で0.55 A/dm²のピーク電流密度に上げ、55秒間で電流密度0.4 A/dm²に減衰させた。それを0.18 A/dm²(変動前の45%)に降下させ、120秒後に0.15 A/dm²に減衰させる交流電解を行なった以外は、実施例1と同様の処理をしたところ、若干赤味のある淡ブロンズ色となつたが付廻り性は実施例1と同様の結果が得られた。

実施例4

実施例1の方法において、付廻り性を悪くするため陽極酸化処理後着色電解迄の水洗時間を2時間とした後、第5図に示すパターン、すなわち交流電解を行なう前に、アルミニウム押出型材A-6063Sを陽極とし、カーボンを陰極として2秒間で0.2 A/dm²に上げ10秒間陽極

電解を行なり工程を挿入する以外は、実施例1と同様の処理をしたところ、実施例1より若干赤味のある淡ブロンズとなつたが、付廻り性は実施例1と同様であつた。

実施例5

実施例2の方法において、下記の組成を有する電解液を用いる以外は同様の方法で行なつたところ、実施例2と同様の結果が得られた。

電解液：

硫酸ニッケル(6水和物)	25 g/l
硫酸マグネシウム(7水和物)	20 g/l
硫酸コバルト(7水和物)	10 g/l
硫酸アンモニウム	30 g/l
ホウ酸	20 g/l
pH	5.0

比較例

実施例2のトータル電流密度パターン電解の代りに、一定電圧12Vで60秒の交流電解を行ない、着色度を実施例2と同等に合わせたところ、色調が赤味がかかり、対価面が非対価面

また、本発明の方法によれば、電流密度パターンを変えることにより、基本色から淡色まで広範囲の色調に、一つの電解液によつて着色することが可能であり、融通性のある状態で着色できるので、生産ラインの汎用性は一層高くなる。例えば、基本色としてブロンズ色の電解液を用いて電解着色する場合、電流密度パターンを変えることによつて、このブロンズ色から中間ステン色、淡ステン色などの淡色まで広範囲の色調に電解着色でき、また基本色として濃いブロンズ色の電解液を用いれば、この濃いブロンズ色からブロンズ色あるいは比較的淡いブロンズ色までの広範囲の色調に電解着色可能である。しかも、各色調毎の着色時間が比較的に一定であり、また、予め設定したトータル電流密度パターンまたは負電流密度パターンに従つて電流密度パターンが制御されるため、その操作が比較的に簡単であり、また附度もよく、色合せをする者の個人差による着色むらが殆んどなく、所望の色調に均一に着色できる利点がある。

よりやや淡く着色された。すなわち、付廻り性は実施例2の場合よりも劣つていた。これを、実施例1と同様に電着装置し、水洗後180℃で40分焼付乾燥したところ、一層赤みが強い淡ブロンズ色となつた。

発明の効果

以上のように、本発明の電解着色法によれば、交流電解を、定電流密度または若干減少する電流密度での通電処理後、それより高い電流密度範囲にピーク電流密度が入るように電流密度を上げ、その後強制的に電流密度を降下させた後、再度、強制降下後の電流密度を超えない範囲で電流密度を高くして行ない、あるいは交流電解に先だつて予備通電処理として陽極酸化皮膜の膜質調整を目的として陽極電解を行なうため、淡色の色調安定化、付廻り性の改善、異種形状同時焼付における均一着色、電着装置での色抜け等による色調変化の抑制、あるいはさらに陽極酸化処理後の経時変化による着色バラツキの改善など、特有の効果が得られる。

4. 図面の簡単な説明

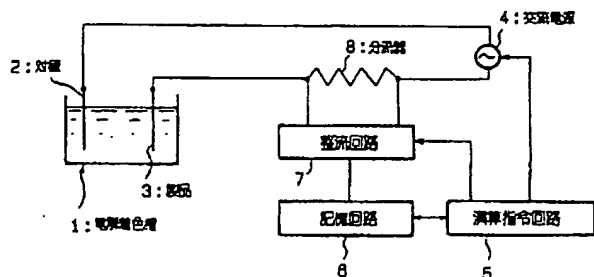
第1図は本発明の電解着色法におけるトータル電流密度パターンの制御装置の概略構成図、第2図は実施例1におけるトータル電流密度の経時変化を示すグラフ、第3図乃至第5図はそれぞれ実施例2乃至4におけるトータル電流密度の経時変化を示すグラフである。

出願人 吉田工業株式会社

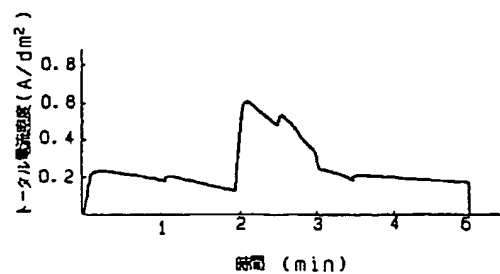
代理人 弁理士 米 原 正 登

弁理士 浜 本 忠

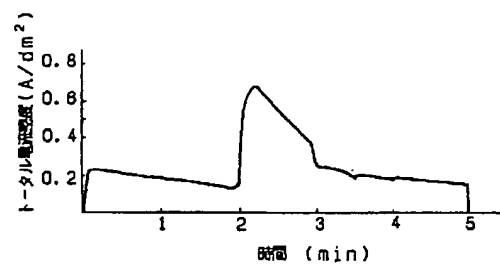
第 1 図



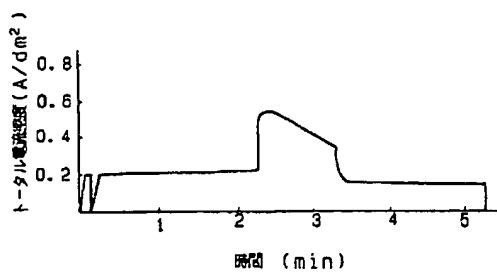
第 2 図



第 3 図



第 4 図



第 5 図

